

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.
011026903 **Image available**

WPI Acc No: 1997-004827/199701

XRAM Acc No: C97-001158

XRPX Acc No: N97-004379

Thin silicon nitride film prodn. for semiconductor IC device - comprises
controlling amt. of decomposition of ammonia within specific range, and
using silane, ammonia and nitrogen as raw materials

Patent Assignee: KAWASAKI STEEL CORP (KAWI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8274089	A	19961018	JP 9573941	A	19950330	199701 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9573941 A 19950330

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8274089	A		5 H01L-021/318	

Abstract (Basic): JP 8274089 A

The process uses silane, ammonia and nitrogen as raw materials.

PECVD and IR semiconductor laser spectral processes are used and the
amt. of ammonia decomposition is monitored.

The amt. is controlled within the range 4-10%. Thus, a silicon
nitride film is obtd. from the raw material mixture.

ADVANTAGE - The process manufactures a semiconductor device with
high hot carrier tolerance. Forms P-SiN film with low hydrogen content.

Dwg.1/5

Title Terms: THIN; SILICON; NITRIDE; FILM; PRODUCE; SEMICONDUCTOR; IC;
DEVICE; COMPRISE; CONTROL; AMOUNT; DECOMPOSE; AMMONIA; SPECIFIC;
RANGE; SILANE; AMMONIA; NITROGEN; RAW; MATERIAL

Derwent Class: L03; U11

International Patent Class (Main): H01L-021/318

International Patent Class (Additional): H01L-021/205; H01L-021/31

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05318589 **Image available**

METHOD FOR FORMING SILICON NITRIDE THIN-FILM

PUB. NO.: **08-274089** [JP 8274089 A]

PUBLISHED: October 18, 1996 (19961018)

INVENTOR(s): KATAGIRI TOMOHARU

APPLICANT(s): KAWASAKI STEEL CORP [000125] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 07-073941 [JP 9573941]

FILED: March 30, 1995 (19950330)

INTL CLASS: [6] H01L-021/318; H01L-021/205; H01L-021/31

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R097 (ELECTRONIC MATERIALS
-- Metal Oxide Semiconductors, MOS)

ABSTRACT

PURPOSE: To decrease the content of hydrogen of a p-SiN film to be formed, by performing control so that ammonia may be a specific quantity of decomposition, on the occasion of growing a silicon nitride thin-film by plasma acceleration chemical vapor phase growth, using at least silane, ammonia, and nitrogen as materials.

CONSTITUTION: An electrode 12 with a gas outlet and a susceptor 14 with a heater are provided in the film forming chamber of a plasma CVD apparatus, and by this susceptor 14 with a heater the temperature of a board is heated to about 350 deg.C. Besides, a material gas is made to flow in from the gas outlet of the electrode 12 with a gas outlet, and so-called RF power is applied to this electrode 12 with a gas outlet. And control is so performed that the quantity of decomposition of ammonia may be approximately 4-10%, on the occasion of growing a silicon nitride thin-film by plasma acceleration chemical vapor- phase growth using at least silane, ammonia, and nitrogen as materials.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-274089

(43) 公開日 平成8年(1996)10月18日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H01L 21/318

H01L 21/318

A

21/205

21/205

21/31

21/31

C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全5頁)

(21) 出願番号

特願平7-73941

(22) 出願日

平成7年(1995)3月30日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 片桐 智治

東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川崎製鉄株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

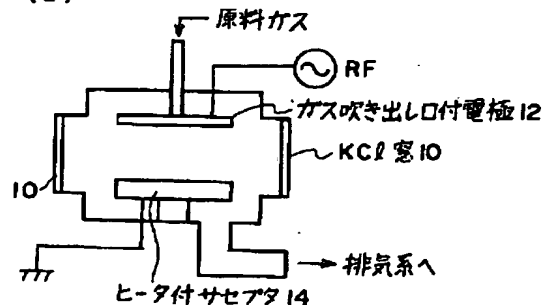
(54) 【発明の名称】 窒化珪素薄膜の形成方法

(57) 【要約】

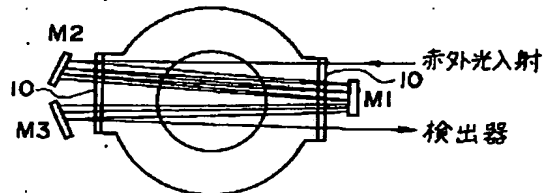
【目的】 水素含有量の少ない p-SiN 膜を作成する窒化珪素薄膜の形成方法を提供する。

【構成】 PECVD 法において、赤外半導体レーザー分光法を用いてアンモニアの分解量をモニターする。そして、アンモニアの分解量が4%以上10%以下となるように制御を行って、窒化珪素薄膜を形成する。この結果、しきい値電圧の変動は0.05ボルト以下となることが期待される。すなわち、ホット・キャリア耐性が高いデバイスが製造可能である。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともシラン、アンモニア、窒素を原料として用いて、プラズマ促進化学気相成長法によって窒化珪素薄膜を成長させる方法において、アンモニアの分解量が 4 % 以上 1 0 % 以下になるように制御をする制御工程、

を含むことを特徴とする窒化珪素薄膜の形成方法。

【請求項 2】 少なくともシラン、アンモニア、窒素を原料として用いて、熱化学気相成長法によって窒化珪素薄膜を成長させる方法において、

アンモニアの分解量が略 4 % 以上略 1 0 % 以下になるように制御をする制御工程、

を含むことを特徴とする窒化珪素薄膜の形成方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の窒化珪素薄膜の形成方法において、赤外線レーザ分光法を用いて、アンモニアの分解量を検出する工程、

を含み、前記制御工程は、この検出されたアンモニアの分解量に基づいて、制御を行うことを特徴とする窒化珪素薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体集積回路装置の最終保護膜（パッシベーション膜）として使用されるいわゆるプラズマ窒化珪素薄膜（以下、 $p-SiN$ 膜という）の形成方法に関する。特に、原料ガスとして、シラン（ SiH_4 ）、アンモニア（ NH_3 ）、窒素（ N_2 ）を用いて、プラズマ促進化学気相成長法により窒化珪素膜を形成する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 近年、 LSI デバイスの集積化、微細化が進むに従い、デバイスの信頼性が重要な問題となっている。この半導体デバイスの信頼性を向上させるためには、半導体デバイスを保護するためのいわゆる最終保護膜の膜質が重要である。この最終保護膜は、半導体デバイスの活性領域等を外界の雰囲気から遮断し、保護を行うためのものである。例えば、プラズマ促進化学気相成長法（*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*、以下 *PECVD* という）により成膜される $p-SiN$ 膜が広く用いられている。この $p-SiN$ 膜の特徴として、以下の 4 点が挙げられよう。

【 0 0 0 3 】 (1) いわゆるクラックの発生が少なく、アルミニウム（ Al ）の配線上に $1\mu m$ 程度の膜厚で成長することが可能である

(2) 段差被覆性が高い

(3) 耐湿性に優れている

(4) 低い温度で成長可能である。例えば $400^\circ C$ 以下で成長可能である

特に、この低い成膜温度に関しては、半導体デバイスの製造工程においては非常に有利な条件となる。例えば、

広く用いられている成膜法の他の方法として熱 CVD 法があるが、この熱 CVD 法で成膜する場合には、成膜温度は $700^\circ C$ 以上にも及んでしまう。そのため、配線に用いられるアルミニウム自身に大きなダメージを与える恐れがある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】 以上述べたように、 $p-SiN$ 膜は、優れた特性を有しているが、近年 LSI デバイスの高集積化、及び微細化が進むにともない、この $p-SiN$ 膜の中に含まれる水素による $MOSFET$ のしきい値電圧の変動（ホットキャリア効果）等、半導体デバイスの信頼性を損なう大きな問題が発生してきている。

【 0 0 0 5 】 この問題は、 $p-SiN$ 膜の中に混入する水素が原因であると一般に考えられている。すなわち、 $p-SiN$ 膜の中の水素が MOS 界面に移動して、ホット・エレクトロンをトラップし、 $MOSFET$ のしきい値電圧を変動させたりするのである。このような現象は、例えば、 $p-SiN$ 膜を積んだポリシリコン・ゲート $MOSFET$ に一定のストレス電圧をかけると、著しいしきい値電圧のシフト等の現象として観察される。一般的には $p-SiN$ 膜は、その内部に $Si-H$ もしくは $N-H$ の形で水素原子を $18\sim 25\text{ atom\%}$ 含有している。このうち、 $Si-H$ 結合は、 $N-H$ 結合に比べて結合力が弱く、後の工程の熱処理工程などにおいて水素を放出しやすい。従って、この問題を解決するためには、膜中の水素含有量を減少させることが必要であると考えられている。

【 0 0 0 6 】 このような問題を解決するために、例えば特開昭 63-52419 号公報に記載の発明によれば、原料ガスのシランの水素原子をフッ素等のハロゲン原子で置換した SiH_3F を用いて膜中の $Si-H$ 結合を $Si-F$ 結合に置き換えることによって、水素の含有量を減少させている。しかしながら、半導体デバイスにおける膜中のハロゲン原子の挙動は今だ明らかになっておらず、本質的な解決策とはいえない。また、同時にこのフッ素によってエッチングが行われてしまうおそれもある。

【 0 0 0 7 】 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は水素含有量が減少した $p-SiN$ 膜を形成する方法を提供することである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】 第一の本発明は、上記課題を解決するために、少なくともシラン、アンモニア、窒素を原料として用いて、プラズマ促進化学気相成長法によって窒化珪素薄膜を成長させる方法において、アンモニアの分解量が略 4 % 以上略 1 0 % 以下になるように制御をする制御工程、を含むことを特徴とする窒化珪素薄膜の形成方法である。

【 0 0 0 9 】 第二の本発明は、上記課題を解決するため

に、少なくともシラン、アンモニア、窒素を原料として用いて、熱化学気相成長法によって窒化珪素薄膜を成長させる方法において、アンモニアの分解量が 4 % 以上 1 0 % 以下になるように制御をする制御工程、を含むことを特徴とする窒化珪素薄膜の形成方法である。

【 0 0 1 0 】 第三の本発明は、上記課題を解決するために、第一又は第二の本発明の窒化珪素薄膜の形成方法において、赤外線レーザ分光法を用いて、アンモニアの分解量を検出する工程、を含み、前記制御工程は、この検出されたアンモニアの分解量に基づいて、制御を行うことを特徴とする窒化珪素薄膜の形成方法である。

【 0 0 1 1 】

【作用】 第一の本発明においては、プラズマ促進化学気相成長法において、アンモニアの分解量を 4 % 以上 1 0 % 以下になるように制御する。その結果、窒化珪素薄膜内の水素含有量を低減することが可能である。

【 0 0 1 2 】 また、第二の本発明においても、熱化学気相成長法においてアンモニアの分解量を 4 % 以上 1 0 % 以下になるように制御する。

【 0 0 1 3 】 第三の本発明においては、アンモニアの分解量を検出するために、赤外線レーザ分光法を用いている。このため、アンモニアの分解量を容易に検出することができる。

【 0 0 1 4 】

【実施例】 以下、本発明の好適な実施例を図面に基いて説明する。

【 0 0 1 5 】 本発明に係る窒化珪素薄膜形成方法は、アンモニアの分解量を一定範囲で制御することによって、p-SiN 膜中の水素含有量を少なくし、高品質の p-SiN 膜を形成する方法である。特に、アンモニアの分解量を検出する方法としては、赤外線半導体レーザ分光法によりアンモニアの分解量を検出するのが好適である。

【 0 0 1 6 】 以下の実施例は、原料ガスとしてシラン（窒素 8 0 % 希釈）、アンモニアを用いた例である。これらの原料を用いて p-SiN 膜を形成する際に使用する基板は p 型又は n 型のシリコン基板を用いている。また、薄膜を形成する装置は、枚葉式 RF (Radio Frequency) プラズマ CVD 装置である。この枚葉式 RF プラズマ CVD 装置の構成図が図 1 に示されている。このプラズマ CVD 装置のプラズマの励起周波数は、例えば 1 3 . 5 6 M H z であり、また装置には赤外半導体レーザ分光装置によって in-situ (その場) 観測するために、赤外光線が反応領域を横断するための K C l (塩化カリウム) の窓 1 0 が設けられているフランジが備えられている。また、図 1 (b) に示されているように、装置に入射した赤外光線は、フランジの外側に設けられている凹面鏡 M 1、M 2、M 3 によって多重反射されてから (図示されていない) 検出器に入射し、これによってガス濃度が計算される。なお、図 1

(b) に示されているように凹面鏡 M 1、M 2、M 3 は成膜室の外に設けたが、成膜室の内部に設置しても構わない。赤外光線の多重反射の回数と、赤外光線が反応領域を横断する距離は使用する半導体レーザの強度に応じて調節する。この調節によって、できるだけガス濃度の感度が向上するように設定を行う。

【 0 0 1 7 】 本実施例においては、例えばシラン流量を 1 0 s c c m、窒素流量を 4 0 s c c m に固定し、アンモニアの流量を 1 0 ~ 5 0 s c c m の範囲で変化させることによって、アンモニア濃度を変えている。図 1

(a) に示されているように、このプラズマ CVD 装置の成膜室には、ガス吹き出し口付電極 1 2 と、ヒータ付きサセプタ 1 4 とが設けられている。このヒータ付きサセプタ 1 4 によって基板温度は本実施例においては約 3 5 0 ° C に加熱される。また、ガス吹き出し口付電極 1 2 のガス吹き出し口からは上記原料ガスが流入され、またこのガス吹き出し口付電極 1 2 にはいわゆる RF パワーが印加される。本実施例においては、例えばガス圧力は 0 . 8 T o r r、RF パワーは 3 0 W に設定されている。まず、アンモニア濃度によってアンモニアの分解量がどのように変化するかについて本願発明者は実験を行った。その結果についてまず説明する。

【 0 0 1 8 】 図 2 には、アンモニア濃度と、アンモニアの分解量がどのような関係にあるかについて調べた結果のグラフが示されている。本実施例においては、アンモニアの分解量は、アンモニアの赤外領域における吸収線の一つ (7 2 6 . 9 4 4 c m⁻¹) について反応前と反応中においてモニタをすることにより求めている。図 2 のグラフにおいては、横軸はアンモニア濃度 (%) を表し、縦軸はアンモニアの分解量 (%) を表す。図 2 のグラフに示されているように、アンモニアの濃度を高くすると、アンモニアの分解量は初め増え始めるが、更に濃度が高くなると、具体的には 3 0 % 付近の値を超えると逆に分解量は減っていく。

【 0 0 1 9 】 次に、上記の実験で得られた p-SiN 薄膜の水素含有量を F T I R 等により求めると、図 3 に示されているような結果が得られた。図 3 には、アンモニアの濃度と、これによって得られた p-SiN 薄膜の水素含有量との関係を表すグラフが示されている。図 3 に示されているグラフの横軸はアンモニア濃度であり、縦軸は膜中の水素含有量である。図 3 に示されているグラフから理解されるように、アンモニアの濃度が高くなると、初め水素含有量は増えていくが、更にアンモニア濃度が高まりおよそ 3 0 % を超えると逆に水素含有量は減少する傾向にある。

【 0 0 2 0 】 アンモニアの濃度を媒介パラメータとして、以上の結果を総合すると、図 4 に示されているような関係が得られる。図 4 には、アンモニアの分解量と、p-SiN 薄膜の膜中の水素含有量との間の関係を表すグラフが示されている。この図 4 に示されているグラフ

において、横軸はアンモニアの分解量を表し、縦軸には膜中の水素含有量が示されている。図4に示されているグラフから理解されるように、アンモニアの分解量と、p-SiN膜中の水素含有量との間にはほぼ比例関係が認められる。従って、アンモニアの分解量をモニタすれば水素含有量が容易に制御できることが理解されよう。

【0021】本発明において特徴的なことは、このようにアンモニアの分解量と、膜中の水素含有量とがほぼ比例関係があることに鑑み、アンモニアの分解量を制御することによって膜中の水素含有量を制御したことである。このような手法を用いてp-SiN膜を作成することにより、水素含有量の少ないp-SiN膜が得られる。

【0022】更に、ホット・キャリア効果を低減するために最適な成膜条件を得るために、アンモニアの分解量と、MOSトランジスタのしきい値電圧との変動量の関係を調べた。この実験の結果が図5に示されている。図5に示されているグラフの横軸は、アンモニアの分解量であり、縦軸はしきい値電圧の変動量をそれぞれ表す。図5のグラフに示されているように、アンモニアの分解量がおよそ4%以上で、かつ10%未満である場合には、しきい値電圧の変動量は0.05ボルト以下となり、一般には十分に小さい変動量といえよう。このため、アンモニアの分解量が、およそ4%以上10%以下の場合にはホット・キャリア耐性が高くなることが理解されよう。

【0023】以上述べたように、本実施例において特徴的なことは、まずアンモニアの濃度と、膜中の水素含有量とがほぼ比例関係にあることに鑑み、アンモニアの濃度を制御することにより、膜中の水素含有量を制御したことである。さらに、本実施例において特徴的なことは、具体的にアンモニアの分解量を4%以上10%以下とすることによって、MOSトランジスタのしきい値電圧の変動量を十分に小さくしたことである。このように、本実施例によればアンモニアの濃度を検出する装置を付け加えるのみで、MOSトランジスタのしきい値電圧の変動が少ない窒化珪素薄膜の形成方法が実現可能で

ある。

【0024】なお、本実施例においては赤外半導体レーザ分光方法によってアンモニアの濃度およびその分解量を計測し、窒化珪素薄膜を作成したが、アンモニアの濃度を検出できる方法であるならば従来知られている任意の方法が採用可能である。さらに、本実施例においては窒化珪素薄膜の反応条件を決定するのにPECVD法について説明したが、熱CVD法による窒化珪素薄膜の反応条件の決定にも利用できる。

10 【0025】

【発明の効果】以上述べたように、第一の本発明によれば、水素含有量の少ないp-SiN膜が得られる。従って、この膜をLSIの最終保護膜として用いた場合、ホット・キャリア耐性が高い半導体デバイスが製造できるという効果を奏する。

【0026】また、第二の本発明においては、熱化学気相成長法において、上記第一の本発明と同様の効果を奏する。

20 【0027】第三の本発明によれば、赤外線レーザ分光法を用いて、アンモニアの分解量を検出したので、上記第一の本発明を容易に実現できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例における薄膜形成装置の構造説明図である。

【図2】 本実施例におけるアンモニア濃度と、アンモニア分解量との関係を表すグラフである。

【図3】 本実施例におけるアンモニア濃度と膜中水素含有量との関係を表すグラフである。

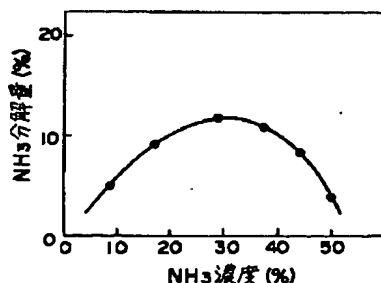
30 【図4】 本実施例におけるアンモニア分解量と、膜中の水素含有量との関係を表すグラフである。

【図5】 本実施例におけるアンモニア分解量と、MOSトランジスタのしきい値電圧の変動量との関係を表すグラフである。

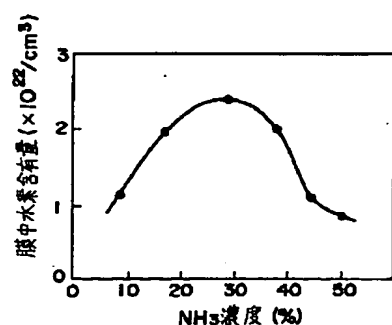
【符号の説明】

10 KCl窓、12 ガス吹き出し口付電極、14 ヒータ付サセプタ。

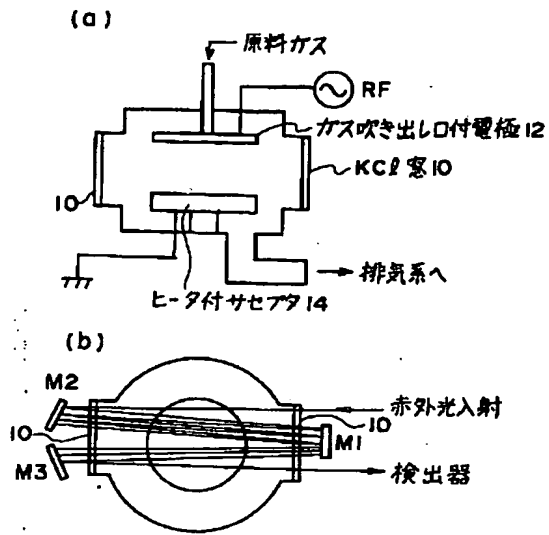
【図2】



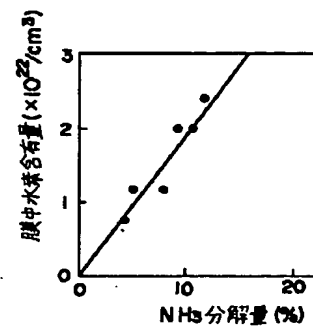
【図3】



【図 1】



【図 4】



【図 5】

